

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **83103830.2**

⑸ Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 02 F 1/26**

⑱ Anmeldetag: **20.04.83**

⑳ Priorität: **03.05.82 DE 3216383**

㉑ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**08.11.83 Patentblatt 83/48**

㉒ Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE**

⑴ Anmelder: **BAYER AG**  
**Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen**  
**D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)**

⑵ Erfinder: **Idel, Karsten, Dr.**  
**Scheiblerstrasse 81**  
**D-4150 Krefeld(DE)**

⑶ Erfinder: **Freitag, Dieter**  
**Hasenheide 10**  
**D-4150 Krefeld(DE)**

⑷ Erfinder: **Ostlinning, Edgar, Dr.**  
**Rembrandtstrasse 37**  
**D-4000 Düsseldorf(DE)**

㉓ **Extraktion von Oniumsalzen aus Prozesswässern und Abwässern.**

⑴ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Extraktion von Oniumsalzen, bevorzugt quartäre Phosphoniumsalze aus wäßrigen Lösungen in eine nicht mit Wasser mischbare organische Gegenphase, das dadurch gekennzeichnet ist, daß zusätzlich eine phenolische Komponente zugegeben wird.

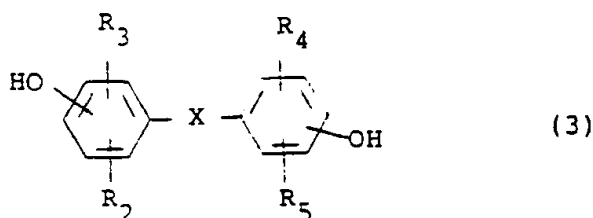
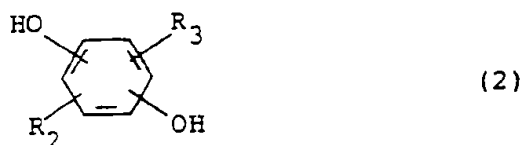
Ammoniumsalze für Kosmetika und Desinfizienta benutzt. Neben dem Einsatz als Flotationshilfsmittel z.B. in der Kalisalzgewinnung und als Netzmittel in der Erdölge-winnung sowie als Emulgatoren bei Polymerisationen, werden Oniumsalze allgemein und besonders quartäre Ammoniumsalze und Phosphoniumsalze als hochwirksame sogenannte Phasentransferkatalysatoren eingesetzt. Mit Hilfe der Phasentransferkatalyse können eine Vielzahl von organischen Reaktionen wie Substitutions-, Eliminierungs-, Oxidations- und Reduktions-, Wittig- und Aldolreaktionen deutlich beschleunigt werden. Besonders hervorzuheben ist der rasche hochmolekulare Aufbau bei Polykondensationen im Phasengrenzflächenverfahren, wobei wertvolle thermoplastische Kunststoffe wie Polycarbonate und Polyester erhalten werden.

Die bakterizide Wirkung insbesondere der quartären Ammonium- und Phosphoniumverbindungen wirkt sich jedoch allgemein nachteilig dann aus, wenn Abwässer, die von der Herstellung oder Verwendung her quartäre Ammoniumsalze enthalten, in biologische Kläranlagen gelangen. Es besteht dann die Gefahr, daß die Bakterienkulturen der Kläranlagen entscheidend geschädigt bzw. abgetötet werden können. Wenn überhaupt, so ist nur ein sehr langsamer und unvollständiger Abbau von quartären Ammoniumverbindungen in biologischen Kläranlagen zu erwarten. Vom Gesetzgeber ist jedoch ein Abbau vorgeschrieben. Es wäre also wünschenswert, solche abbauinerten Oniumverbindungen vor der Einschleusung in die Kläranlage aus dem Abwasser zu entfernen.

inhalten oder als Substituenten tragen. Es können auch mehrere Reste  $R_1$  am Aromaten fixiert sein, jedoch ist eine ortho-Disubstitution des Phenols nicht so günstig. Erfindungsgemäß können z.B. folgende Phenole eingesetzt werden:

3-Methylphenol  
4-Methylphenol  
3-Ethylphenol  
4-Ethylphenol  
3-n-Propylphenol  
4-n-Propylphenol  
3-n-Butylphenol  
4-n-Butylphenol  
3-tert.-Butylphenol  
4-tert.-Butylphenol  
3-n-Pentylphenol  
4-n-Pentylphenol  
4-n-Isopentylphenol  
4-n-Hexylphenol  
4-Isohexylphenol  
4-Cyclohexylphenol  
2-Methyl-4-cyclohexylphenol  
4-n-Heptylphenol  
4-Isoheptylphenol  
4-n-Octylphenol  
4-Isooctylphenol  
4-n-Nonylphenol  
4-Isononylphenol

Als Bisphenole kommen solche in Frage, die den allgemeinen Formeln 2 und 3 entsprechen,



in denen

$R_2, R_3, R_4$  und  $R_5$  gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff einen  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkyl- oder Cycloalkylrest, der gegebenenfalls substituiert sein kann, für Halogen wie z.B. Brom und Chlor stehen und X eine Einfachbindung, einen  $C_2$ - bis  $C_{18}$ -Alkylen- oder Cycloalkylenrest, einen  $C_1$ - bis  $C_{18}$ -Alkyliden- oder Cycloalkylidenrest, einen heterocyclischen Rest, der auch an einen oder beide aromatischen Kerne ankondensiert sein kann, ein bicyclisches Ringsystem wie z.B. der Norbornylidenrest, eine funktionelle Gruppe wie

$\overset{O}{\parallel}$   
 $-C-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$  oder einen Rest der allgemeinen Formeln 4a und 4b bedeutet.

4,4'-Dihydroxydiphenylether  
4,4'-Dihydroxydiphenylthioether  
 $\alpha,\alpha$ -Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol  
2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-norbornan  
1,1,3,4,6-Pentamethyl-3-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-indan-5-ol

Bevorzugt werden Bisphenole mit höherem aliphatischen Anteil eingesetzt.

Es können auch Triphenole, Tetraphenole sowie allgemein Polyphenole Verwendung finden, so z.B. 2,4-Bis-(4-hydroxyphenylisopropyl)-phenol und 1,4-Bis-(4,4'-dihydroxytriphenyl-methyl)-benzol, 1,1,4,4-Tetra-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Für die erfindungsgemäße Extraktion geeignet sind Oniumsalze, insbesondere quartäre Phosphoniumsalze und ganz besonders quartäre Ammoniumsalze. Bei den extraktionsfähigen quartären Ammoniumsalzen kann das Stickstoffatom sowohl in offenkettigen als auch cyclischen Systemen vorliegen. Die am Stickstoff befindlichen Reste R können gleich oder verschieden sein und einen  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl- oder Cycloalkyl-, und/oder einen  $C_6$ - $C_{24}$ -Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylrest bedeuten. Es können auch jeweils zwei Reste R zu einem Ring verbunden sein, so daß sie mit dem Stickstoffatom ein heterocyclisches System bilden. Es können auch mehrere quartäre Ammoniumverbindungen durch z.B. Alkylengruppen miteinander ver-

N-(2-Hydroxyethyl)-N-octylpiperidiniumbromid  
N-(2-Hydroxyethyl)-N-benzylpiperidiniumchlorid  
Tripropylhexylammoniumbromid  
Tripropylcetylammmoniumbromid  
N-Ethyl-N-butyl-piperodiniumbromid  
Tricyclohexylethylammoniumbromid  
Benzyltributylammoniumbromid  
Benzyltrimethylammoniumchlorid  
Hexadecylpiperidiniumchlorid  
Hexadecyltrimethylammoniumbromid  
Phenyltrimethylammoniumbromid  
Tetrabutylammoniumhydrogensulfat  
Tetraethylammoniumhydrogensulfat  
Tetraethylammonium-4-toluolsulfonat  
Tetradecylammonium<sup>p</sup>erchlorat  
Tricaprylmethylammoniumbromid  
Dimethyl-triethylendiammoniumbromid

Bei den extraktionsfähigen quartären Phosphoniumsalzen kann das Phosphoratom sowohl in offenkettigen als auch cyclischen Systemen vorliegen. Die am Phosphor befindlichen Reste R können gleich oder verschieden sein und haben die gleiche Bedeutung wie die Reste R der quartären Ammoniumsalze. Es können mehrere quartäre Phosphoniumsalze z.B. durch Alkylengruppen miteinander verbunden sein. Die am Phosphor befindlichen Reste R können gegebenenfalls substituiert werden. Beispielsweise geeignet sind solche quartären Phosphoniumsalze mit 4 bis 72 C-Atomen und 1 bis 3 P-Atomen:

von der Zeit und der Intensität der Vermischung beider Phasen ab. Das Verhältnis der Volumina der organischen zur wäßrigen Phase kann zwischen 1:25 und 10:1 liegen. Falls erforderlich kann unter Druck und bei erhöhten Temperaturen zwischen 20°C und 200°C, bevorzugt zwischen 20°C und 100°C extrahiert werden. Die Vermischungszeit der wäßrigen mit dem Oniumsalz bekannten Phase und der organischen Phase plus Phenol kann zwischen 0,1 und 1800 sec liegen. Der Übergang der quartären Ammonium- und Phosphoniumsalze in die organische Phase erfolgt im allgemeinen rasch, so daß die Vermischungszeiten im unteren Bereich des oben angegebenen Zeitintervalls liegen. Das molare Verhältnis von quartären Ammonium- bzw. Phosphoniumsalz zu Phenol liegt zwischen 1:1 bis 1:100 bevorzugt 1:1 bis 1:25. Der pH-Wert der wäßrigen Phase sollte neutral bis basisch sein. Die Extraktion selbst kann in den gängigen Systemen, z.B. Mischerscheider-Systemen erfolgen. Im Abwasser häufig befindliche Salze wie Chloride und Sulfate wirken nicht nachteilig, sondern begünstigen sogar die Entfernung der Oniumsalze aus der wäßrigen Phase, Organophile Phenole insbesondere solche mit längeren Alkylketten zeigen die beste Extraktionswirkung. Sie gehen zusammen mit dem genannten Anteil an quarternären Ammoniumsalz- bzw. Phosphoniumsalze nahezu quantitativ in die organische Phase über und können dort zurückgewonnen werden. Durch z.B. Destillation der organischen Phase nach Extraktion kann somit das organische Lösungsmittel, die Phenolkomponente und das quartäre Ammonium- bzw. Phosphoniumsalz zurückgewonnen werden. Organisches Lösungsmittel und

BeispieleBeispiel 1

In einem Versuch außerhalb des Rahmens dieser Erfindung werden 880 g einer wäßrigen Lösung, die 352 ppm Tetra-n-butylammoniumbromid (TBAB) (1,1 m Mol) enthält, mit 880 g Methylenchlorid versetzt. Beide Phasen werden 20 Minuten intensiv vermischt. Danach wird die wäßrige Phase abgetrennt und die Menge TBAB bestimmt.

Nach Extraktion ist nur ein geringer Teil TBAB in die Methylenchloridphase übergegangen. 315 ppm TBAB verbleiben in der wäßrigen Phase, nur 37 ppm TBAB sind extrahiert worden.

Beispiel 2

Wie in Beispiel 1 werden 880 g einer wäßrigen Lösung mit 352 ppm Tetra-n-butylammoniumbromid (TBAB) (1,1 m Mol) vorgelegt. Zusätzlich werden 1,66 g einer 45 %igen Natronlauge (18,75 mMol NaOH) und 3,83 g (18,75 mMol) p-Isooctylphenol hinzugegeben und mit 880 g Methylenchlorid 20 Minuten intensiv vermischt. Nach der Phasentrennung wird der Restgehalt TBAB in der wäßrigen Phase bestimmt: 5-6 ppm TBAB. Im Gegensatz zu Beispiel 1 ist das Oniumsalz fast quantitativ aus der wäßrigen Phase entfernt worden.



Beispiel 9-13

Analog Beispiel 4-8. Jedoch wird anstelle von p-Iso-octylphenol p-Cyclohexylphenol (CHP) eingesetzt.

Beispiel	Mol CHP/NaOH Mol TBAB	ppm TBAB in der wäßrigen Phase	
		vor	und nach Extraktion
9	5	352 ppm	178 ppm
10	10	352 ppm	47 ppm
11	15	352 ppm	11 ppm
12	20	352 ppm	6-5 ppm
13	25	352 ppm	< 5 ppm

Beispiel 13-17

Analog Beispiel 2. Jedoch wurden die Extraktionszeiten deutlich verringert. Wie Beispiel 13-16 zeigt, ist zwischen 20 Minuten und 1 Minute Vermischungszeit kein Unterschied in der Extraktionswirkung zu sehen. Auch bei nur 30 sec. Vermischungszeit ist die Extraktionswirkung kaum vermindert (Beispiel 17).

Beispiel	Vermischungszeit	ppm TBAB in der wäßrigen phase	
		vor	und nach Extraktion
13	20 Min.	352 ppm	< 5 ppm
14	10 Min.	352 ppm	< 5 ppm
15	5 Min.	352 ppm	< 5 ppm
16	1 Min.	352 ppm	< 5 ppm
17	0,5 Min.	352 ppm	5-6 ppm

Abwasser wird also nach Entfernen des Oniumsalzes nicht durch das im Sinne der Erfindung zudosierte p-Isooctylphenol belastet, da dies in der organischen Phase verbleibt.

#### Beispiel 21

1000 g einer wäßrigen Lösung, die 550 ppm Triphenylbenzyl-phosphoniumchlorid (1,42 mMol) enthält werden durch Zugabe von 2,21 g (25 mMol) einer 45 %igen Natronlauge und 5,1 g (25 mMol) p-Isooctylphenol mit 1000 g Methylenchlorid 1 Minute extrahiert. Nach Phasentrennung können in der wäßrigen Phase nur noch 7 ppm Triphenyl-benzylphosphoniumchlorid bestimmt werden.

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

Anmeldenummer: 83103830.2

Int. Cl.<sup>4</sup>: C 02 F 1/26

Anmeldetag: 20.04.83

Priorität: 03.05.82 DE 3216383

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
09.11.83 Patentblatt 83/45

Veröffentlichungstag des später  
veröffentlichten Recherchenberichts: 05.02.86

Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

Anmelder: BAYER AG  
Konzernverwaltung RP Patentabteilung  
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

Erfinder: Idel, Karsten, Dr.  
Scheiblerstrasse 81  
D-4150 Krefeld(DE)

Erfinder: Freitag, Dieter  
Hasenheide 10  
D-4150 Krefeld(DE)

Erfinder: Ostlinning, Edgar, Dr.  
Rembrandtstrasse 37  
D-4000 Düsseldorf(DE)

Extraktion von Oniumsalzen aus Prozesswässern und Abwässern.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Extraktion von Oniumsalzen, bevorzugt quartäre Phosphoniumsalze aus wäßrigen Lösungen in eine nicht mit Wasser mischbare organische Gegenphase, das dadurch gekennzeichnet ist, daß zusätzlich eine phenolische Komponente zugegeben wird.